

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-199161

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/06
H05B 33/10

(21)Application number : 07-010885

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 26.01.1995

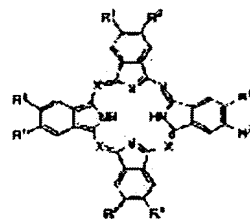
(72)Inventor : KANAI HIROYUKI
SATO YOSHIHARU

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

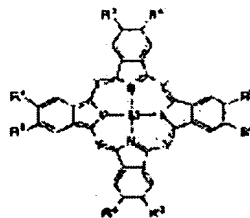
(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject element having a uniform luminescent plane and stable luminescent characteristics over a long period, suppressing the increase of the driving voltage and useful as a light source of a copying machine, a displaying plate, etc., by using a specific porphyrin component treated with an organic solvent as a hole-injection layer.

CONSTITUTION: This organic electroluminescence element contains a hole-injection layer, a hole-transporting layer and an electron-transporting layer between an anode and a cathode. The hole-injection layer is composed of a compound of formula I [R1 and R2 are each H, a halogen, OH, a (substituted) (un)saturated aliphatic hydrocarbon group, a (substituted) aromatic hydrocarbon group or a (substituted)alkoxy group; X is N or CH] or formula II [R3 and R4 are same as R1 and R2; Y is X; M is ion of a transition metal(oxide) or transition metal halide (e.g. TiO or VO)] treated with an organic solvent, and the hole-transporting layer and the electron-transporting layer are formed by dry-process.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-199161

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/10

識別記号

Z 9280-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平7-10885

(22)出願日 平成7年(1995)1月26日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 金井 浩之

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

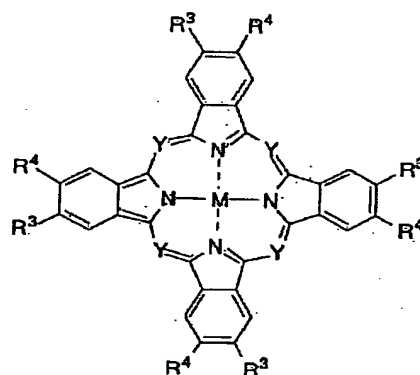
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】

【目的】 長期間安定な発光特性を維持し、駆動電圧の上昇を抑制できる有機電界発光素子を提供する。

【構成】 陽極と陰極との間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、正孔注入層が有機溶媒処理された下記一般式(2)等で表されるポルフィリン化合物から構成され、かつ正孔輸送層と電子輸送層が乾式方法で成膜されたものである有機電界発光素子。

【化1】



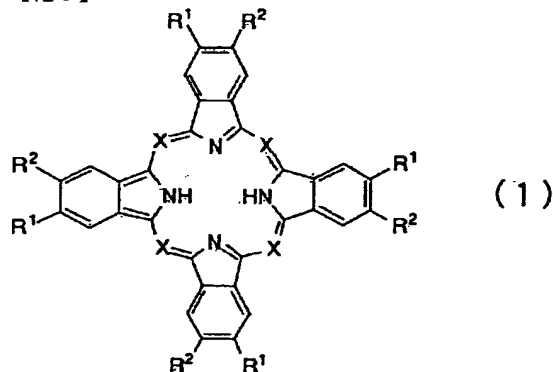
(2)

(式中R³、R⁴はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン原子、水酸基、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、などを表すか、あるいは、R³とR⁴とは結合して環構造を形成してもよい。Yは、窒素原子又はCH基を表し、Mは遷移金属、金属酸化物などの中心イオンを表す。)

【特許請求の範囲】

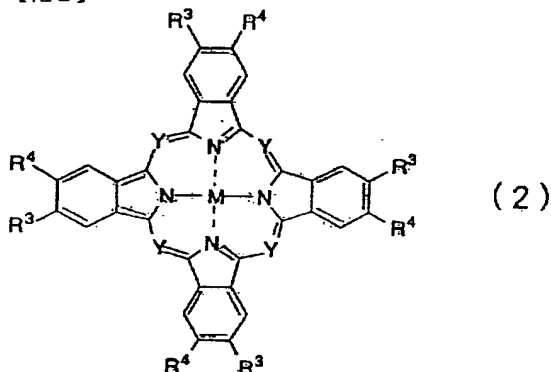
【請求項1】 陽極と陰極との間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、正孔注入層が有機溶媒処理された下記一般式(1)又は(2)で表されるポルフィリン化合物から構成され、かつ正孔輸送層及び電子輸送層が乾式方法で成膜されたものであることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



(式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表すか、あるいは、 R^1 と R^2 は結合して環構造を形成し、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、置換基を有していてもよい複素環を表す。またXは、窒素原子又はC

【化2】



(式中 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表すか、ある

いは、 R^3 と R^4 は結合して環構造を形成し、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、置換基を有していてもよい複素環を表す。またYは、窒素原子又はCH基を表し、Mは遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属ハロゲン化物のイオンを表す。)

【請求項2】 上記一般式(2)において、中心イオンMが遷移金属である請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】 上記一般式(2)において、中心イオンMがTiOまたはVOである請求項1に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のⅡ-Ⅵ族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーパしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
 - 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
 - 3) フルカラー化が困難(特に青色が問題)、
 - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】 しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるために電極からのキャリア注入の効率向上を目的とした電極種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る有機正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る有機発光層を設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】 しかしこれらの素子に使用される物質は、分子量が小さい為、成膜後の膜の安定性が悪く、数日から数週間凝集を起こしたり、ガラス転移温度が低い為、熱的な安定性に欠けるという欠点があった。そのため陽極と正孔輸送層との間に安定な正孔輸送性のポルフィリン化合物をさらに一層挿入し、素子の安定化を計る試みもなされている(特開昭63-295695号公報)。しかし定電流密度で素子を駆動した時の駆動電圧は、500時間の間に7Vから11Vまで上昇し、駆動電圧の上昇を抑制するまでには至っていない。

【0005】 一方、素子構成物質の分子量を増加させて

3

膜の安定化を計る試みは、例えばスターバースト型の物質として1, 3, 5-トリス(4-カルバゾリル)フェニル)ベンゼン(特開平6-312979号公報)、4, 4', 4''-トリ(N-フェノキサジニル)トリフェニルアミン(特開平6-312981号公報)等の開発が挙げられる。

【0006】また上記の様な低分子材料の他にも、有機発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)(Nature, 347巻, 539頁, 1990年)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン](Appl. Phys. Lett., 58巻, 1982頁, 1991年)等の高分子材料の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子(応用物理, 61巻, 1044頁, 1992年)の開発も行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これまでに開示されている有機電界発光素子では、素子の寿命が極めて短く、また、定電流密度で素子の駆動を行った際に駆動電圧が上昇し、安定な駆動特性が得られないという欠点があった。

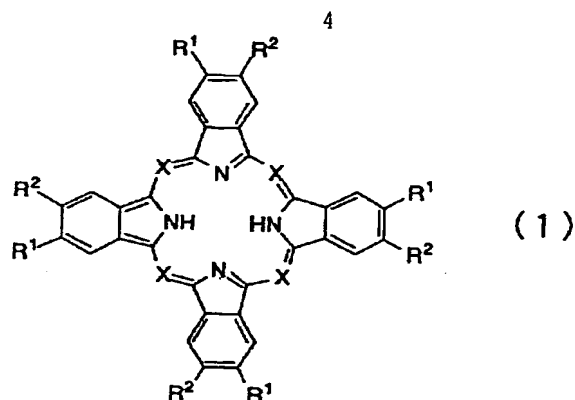
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記実情に鑑み、長期間に亘り安定な発光特性を維持でき、駆動電圧の上昇を抑制することができる有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討を重ねた結果、正孔注入層として特定のポルフィリン化合物から構成された層を用い、当該正孔注入層を有機溶媒処理し、かつ正孔輸送層と電子輸送層とを乾式方法で成膜することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明の要旨は、陽極と陰極との間に、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層を有する有機電界発光素子であって、正孔注入層が有機溶媒処理された下記一般式(1)又は(2)で表されるポルフィリン化合物から構成され、かつ正孔輸送層及び電子輸送層が乾式方法で成膜されたものであることを特徴とする有機電界発光素子、に存する。

【0010】

【化3】

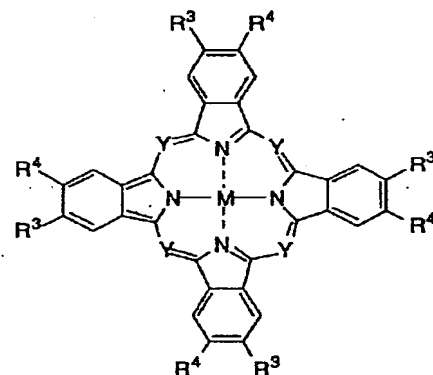


(1)

【0011】(式中 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表すか、あるいは、 R^1 と R^2 は結合して環構造を形成し、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、置換基を有していてもよい複素環を表す。またXは、窒素原子又はCH基を表す。)

【0012】

【化4】



(2)

【0013】(式中 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、水素、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよい飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいジアルキルアミノ基、又は置換基を有していてもよいジアリールアミノ基を表すか、あるいは、 R^3 と R^4 は結合して環構造を形成し、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は、置換基を有していてもよい複素環を表す。またYは、窒素原子又はCH基を表し、Mは遷移金属、遷移金属酸化物又は遷移金属ハロゲン化物のイオンを表す。)

以下、本発明の有機電界発光素子について図面を参照しながら説明する。

【0014】図1は本発明の有機電界発光素子の構成例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は電子輸送層、6は陰極を各々表わす。基板1は本発明の有機電界発光素子の支持体として用いられるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。

【0015】基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は有機発光層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、又はテルル等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅、カーボンブラック、又は、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多いが、銀などの金属の微粒子あるいはヨウ化銅、カーボンブラック、導電性の金属酸化物の微粒子、導電性高分子の微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板上に塗布することにより形成することもできる。さらに、導電性高分子

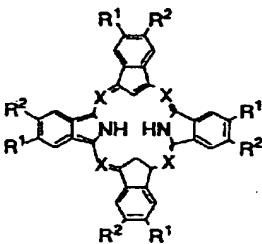
の場合は電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に塗布して形成することもできる(Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。上記の陽極2は異なる物質の積層体とすることも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なるが、透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合の厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。

【0016】不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一素材でもよく、基板1が陽極2を兼ねることもできる。また、上記の陽極の上に異なる導電材料を積層することも可能である。陽極2の上には正孔注入層3が設けられる。正孔注入層3の材料には陽極からの正孔の注入が行われ易く、界面でトラップを作りにくく、膜が安定であることが要求される。本発明では正孔注入層3として前記一般式(1)又は(2)で表されるポルフィリン化合物を用いる。好ましいポルフィリン化合物の例を表1、表2に示すが、これらに限定されるものではない。

【0017】

【表1】

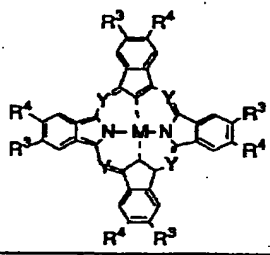
表-1

			
No.	X	R ¹	R ²
P-1-1	N	H	H
P-1-2	N	CH ₃	H
P-1-3	N	CH ₃	CH ₃
P-1-4	N	CH ₃ O	H
P-1-5	N	CH ₃ O	CH ₃ O
P-1-6	N	Cl	H
P-1-7	N	Cl	Cl
P-1-8	N	Br	H
P-1-9	N	Br	Br
P-1-10	N	Cl	CH ₃
P-1-11	N	Br	CH ₃
P-1-12	CH	H	H
P-1-13	CH	Cl	H
P-1-14	CH	Cl	Cl
P-1-15	CH	CH ₃	H
P-1-16	CH	CH ₃	CH ₃
P-1-17	CH	CH ₃ O	H

【0018】

【表2】

表-2

				
No.	M	Y	R ³	R ⁴
P-2-1	Cu	N	H	H
P-2-2	Zn	N	H	H
P-2-3	Mg	N	H	H
P-2-4	Pb	N	H	H
P-2-5	Mn	N	H	H
P-2-6	Ni	N	H	H
P-2-7	Fe	N	H	H
P-2-8	Cu	N	CH ₃	H
P-2-9	Cu	N	CH ₃	CH ₃
P-2-10	Cu	N	CH ₃ O	H
P-2-11	Cu	N	Cl	H
P-2-12	Cu	N	Cl	Cl
P-2-13	Zn	N	Cl	H
P-2-14	Zn	N	Cl	Cl
P-2-15	Zn	N	CH ₃	H
P-2-16	Cu	CH	H	H
P-2-17	Cu	CH	Cl	H
P-2-18	TiO	N	H	H

【0019】正孔注入層3の膜厚は、上限は光の透過率、下限は陽極の被覆率で決定される。膜厚の下限は、陽極2の表面の中心線平均粗さ(Ra)以上、好ましくは中心線平均粗さの2倍以上である。例えば、陽極として好適に用いられるインジウム・錫酸化物(以下、「ITO」と称する)では、通常、触針式の表面粗さ検査器機(Taylor Hobson社製 TALY STEP)で測定を行うと、JIS B0601の表面粗さの中の中心線平均粗さ(Ra)は0.7nmから1.5nm程度の値を持つ。従って、陽極2としてITOを用いた場合には、正孔注入層の膜厚は1.5nm以上、好ましくは3nm以上、特に好ましくは5nm以上である。膜厚の上限は、通常300nm以下であり、好ましくは200nm以下である。

【0020】本発明では、これらの正孔注入層を有機溶媒で処理をすることが必要である。処理に用いる溶媒は

一般には、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、エチルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼン、ニトロメタン等のニトロ化合物、メチルアニリン、ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリン、ピラジン、ビペリジン、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、n-ヘキシルアミン等のアミン類、その他ジメチルスルホオキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒等の溶媒を挙げることができる。

【0021】処理の方法としては、溶媒蒸気に暴露する方法、直接溶媒に浸漬する方法等がある。処理時間とし

ては、一般には 1 秒以上 10 時間以下であり、好ましくは、溶媒蒸気に暴露する方法では 30 分以上 10 時間以下、直接溶媒に浸漬する方法では 10 秒以上 30 分以下である。処理後は溶媒の除去をすばやく行うのが好ましい。溶媒処理を行うことにより、膜は結晶化を起こすが、この結晶はきわめて安定であり、安定化した正孔注入層を形成することができる。

【0022】正孔注入層 3 の上には、正孔輸送層 4 が形成される。正孔輸送層の材料としては、正孔の移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時発生しにくいことが要求される。このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の 3 級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭 59-194393 号公報)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-*N*-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される 2 個以上の 3 級アミンを含み 2 個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平 5-234681 号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第 4, 923, 774 号)、*N*, *N*'-ジフェニル-*N*, *N*'-ビス(3-メチルフェニル)-ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第 4, 764, 625 号)、 α , α , α' , α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン(特開平 3-269084 号公報)、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平 4-129271 号公報)、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平 4-175395 号公報)、エチレン基で 3 級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平 4-264189 号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平 4-290851 号公報)、チオフェン基で芳香族 3 級アミンユニットを連結したもの(特開平 4-304466 号公報)、スターバースト型芳香族トリアミン(特開平 4-308688 号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平 4-364153 号公報)、フルオレン基で 3 級アミンを連結したもの(特開平 5-25473 号公報)、トリアミン化合物(特開平 5-239455 号公報)、ビスジピリジルアミノビフェニル(特開平 5-320634 号公報)、*N*, *N*, *N*-トリフェニルアミン誘導体(特開平 6-1972 号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平 5-290728 号)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平 6-45669 号)に示される芳香族アミン系化合物、ヒドラゾン化合物(特開平 2-311591 号公報)、シラザン化合物(米国特許第 4, 950, 950 号公報)、シラナミン誘導体(特開平 6-49079 号公報)、ホスファミン誘導体(特開平 6-25659 号公報)、キナクリドン

化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよい、混合して用いてもよい。

【0023】上記の有機正孔輸送材料の成膜方法としては大別して湿式成膜法、乾式成膜法の 2 種類の成膜法が知られているが、スピコート法やディップ法等の湿式成膜法で積層膜を作製した場合、正孔注入層と正孔輸送層の界面が混じり合い、明確な層構造を形成できないため、界面の状態を制御しにくく、再現性良く素子を作製するのが困難である。そこで、本発明においては乾式成膜法で正孔輸送層 4 を成膜する。上記の有機正孔輸送材料の乾式成膜方法としては真空蒸着法、イオン化蒸着法等が挙げられるが、通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0024】上記正孔輸送層 4 を形成する場合、さらに、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/または金属塩(特開平 4-320484 号公報)、ベンゾフェノン誘導体およびチオベンゾフェノン誘導体(特開平 5-295361 号公報)、フラレン類(特開平 5-331458 号公報)を 10^{-3} ~ 10 重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させ、低電圧駆動とすることが可能である。

【0025】正孔輸送層 4 の膜厚は、通常、10 ~ 300 nm、好ましくは 30 ~ 100 nm である。正孔輸送層 4 の材料としては有機化合物の代わりに無機材料を使用することも可能である。無機材料に要求される条件は、有機正孔輸送材料と同じである。正孔輸送層 4 に用いられる無機材料としては、*p* 型水素化非晶質シリコン、*p* 型水素化非晶質炭化シリコン、*p* 型水素化微結晶性炭化シリコン、あるいは、*p* 型硫化亜鉛、*p* 型セレン化亜鉛等が挙げられる。これらの無機正孔輸送層は CVD 法、プラズマ CVD 法、真空蒸着法、スパッタ法等により形成される。

【0026】無機正孔輸送層の膜厚も有機正孔輸送層と同様に、通常、10 ~ 300 nm、好ましくは 30 ~ 100 nm である。正孔輸送層 4 の上には電子輸送層 5 が設けられる。電子輸送層 5 は、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく正孔輸送層 4 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

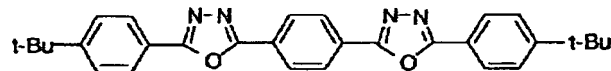
【0027】電子輸送材料としては、陰極 6 からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性にすぐれ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0028】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物(特開昭 57-51781 号公報)、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭 59-194393 号公報)、シクロペンタジエン誘導体(特開平 2-289675 号公報)、ペリノン誘導体(特開平 2-2

89676号公報)、オキサジアゾール誘導体(特開平2-216791号公報)、ビススチリルベンゼン誘導体(特開平1-245087号公報、同2-222484号公報)、ペリレン誘導体(特開平2-189890号公報、同3-791号公報)、クマリン化合物(特開平2-191694号公報、同3-792号公報)、希土類錯体(特開平1-256584号公報)、ジスチリルピラジン誘導体(特開平2-252793号公報)、p-フェニレン化合物(特開平3-33183号公報)、チアジアゾロピリジン誘導体(特開平3-37292号公報)、ピロロピリジン誘導体(特開平3-37293号公報)、ナフチリジン誘導体(特開平3-203982号公報)などが挙げられる。

【0029】これらの化合物を用いた電子輸送層5は、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割とを同時に果している。正孔輸送層4が発光機能を有する場合は、電子輸送層5は電子を輸送する役割だけを果たす。電子輸送層の乾式成膜方法としては真空蒸着法、イオン化蒸着法等が挙げられる。

【0030】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレ*



【0034】などのオキサジアゾール誘導体(Appl. Phys. Lett., 55巻, 1489頁, 1989年; Jpn. J. Appl. Phys., 31巻, 1812頁, 1992年)やそれらをポリメチルメタクリレート等の樹脂に分散した系(Appl. Phys. Lett., 61巻, 2793頁, 1992年)、または、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層5bの膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0035】また電子輸送層と陰極6との間に界面層5cを設けることも可能である(図2~3参照)。界面層の役割としては、電子輸送層との親和性があると同時に陰極との密着性がよく、かつ、化学的に安定で陰極形成時及び/または形成後の電子輸送層と陰極の反応を抑制する効果を有することが挙げられる。また、均一な薄膜形状を与えることも陰極との密着性の点で重要である。このような役割を果たす材料として、芳香族アミン化合物(特願平5-290728号公報)、フェニルカルバゾール骨格を有する化合物(特願平6-199562号公報)、ポリービニルカルバゾール誘導体(特願平6-200942)等が挙げられる。

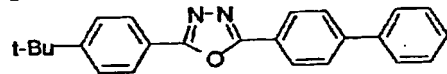
【0036】上記に示した界面層を形成する場合、これらの化合物を混合して用いてもよい。また界面層の膜の安定性を向上させる目的で他の蛍光色素、発光材料等を

*ーザ用蛍光色素をドーピングすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)も行われている。本発明においても上記の電子輸送材料をホスト材料として各種の蛍光色素を 10^{-3} ~10mol%ドーピングすることにより、素子の発光特性をさらに向上させることができる。電子輸送層5の膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0031】有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、図2に示すように電子輸送層5の上にさらに他の電子輸送層5bを積層することもできる。この電子輸送層5bに用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、例えば、

【0032】

【化5】



【0033】

【化6】

混合することもできる。これらの混合する材料としては、例えば、芳香族アミンからなる化合物、クマリン誘導体等のレーザー用色素、ペリレン、ルブレン等の多環芳香族色素、キナクリドン等の有機顔料、8-ヒドロキシキノリン金属錯体等が挙げられる。

【0037】電子輸送層又は界面層の上には、陰極6が設けられる。陰極6の膜厚は通常、陽極2と同様である。また、図1には示していないが、陰極6の上にさらに基板1と同様の基板を設けることもできる。但し、陽極2と陰極6の少なくとも一方は透明性の良いことがEL素子としては必要である。このことから、陽極2と陰極6の一方は、10~500nmの膜厚であることが好ましく、透明性の良いことが望まれる。

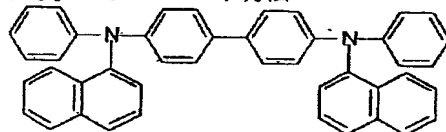
【0038】本発明の有機電界発光素子は、必要に応じて、保護膜を形成し、さらに素子全体を封止することができる。保護膜の材料としてはAl、Ni、Au、Ag等の金属(特開平3-141588号公報、特開平4-6795号公報、特開平4-19993号公報、米国特許第5,059,862号、特開平4-363896号公報、特開平5-315078号公報)、金属の酸化物(特開平4-212284号公報、特開平4-73886号公報、特開平5-335080号公報)、金属のフッ化物(特開平4-212284号公報)、金属の硫化物(特開平4-212284号公報)、金属の窒化物(特開平4-73886号公報)、高分子(特開平4-

137483号公報、特開平4-206386号公報、特開平4-233192号公報、特開平4-267097号公報、特開平4-355096号公報)、プラズマ重合膜(特開平5-101886号公報)等が挙げられる。封止方法としては、素子を気密ケースに入れて内部に酸素吸着剤や水分吸着剤を入れる方法(特開平3-37991号公報、特開平3-261091号公報)、素子を不活性液体やオイル中に入れる方法(特開平4-363890号公報、特開平5-36475号公報、特開平5-41281号公報、特開平5-114486号公報、特開平5-129080号公報)、光硬化樹脂を使用する方法(特開平4-267097号公報、特開平5-182759号公報、特開平5-290976号公報)等が挙げられる。

【0039】さらに、本発明の有機電界発光素子は、初期の発光特性を早期に安定化させるためにエージングを行なうこともできる。エージングの方法は特に限定されず、例えば、実際に素子を駆動させるときの電流密度の1~1000倍の電流密度で予め駆動することにより行なうことができる。

【0040】一般に、表示素子や光源として実用上要求される発光輝度は、 $50 \sim 100 \text{ cd/m}^2$ である。この輝度を達成するために、本発明の有機電界発光素子は、通常、 $0.1 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ の範囲の電流密度で駆動される。ここで電流密度は、パネルの場合は各画素に流れる電流を画素の面積で割った値であり、光源の場合は全電流を発光部の面積で割った値である。

【0041】また、有機電界発光素子をディスプレイパネルとして用いるためには、一般にマトリクスアドレス方式(特開平2-66873号公報;電気通信学会技術研究報告, OME89-46, 37, 1989年)が採用される。この単純マトリクスパネルにおいては前記陽極及び陰極がXYマトリクスを形成し、それらはX個のデータラインとY本のスキャンラインに対応する。この様な単純マトリクスパネルのエージングにおいてはX個のデータをすべてONにした状態でスキャンラインを順次ONにしていく方法がとられる。このエージング方法*



(H-1)

【0046】をセラミックるつぼに入れ、るつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、 $190 \sim 210^\circ\text{C}$ の範囲で制御した。蒸着時の真空度は、 $4.0 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ で、蒸着時間1分30秒で膜厚60nmの有機正孔輸送層4を得た。次に、有機電子輸送材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $\text{Al}(\text{C}_8\text{H}_6\text{NO})_3$ (E-1)

*においては各スキャンラインはYの数に応じたデューティでパルス的に駆動されることになる。エージングをさらに高速で行うためには、スキャンラインを外部ですべて短絡させて行う方式でもよい。

【0042】上記の単純マトリクス型のパネルではクロストークの問題や画素数が増えたときのデューティが非常に小さくなるために発光輝度が低下する問題があるが、これらの問題を解決するためにアクティブ・マトリクス回路で駆動することが考えられる(特開平2-148687号公報等)。上記のアクティブ・マトリクス型パネルの場合は、各画素に対応するデータをすべてONにしてエージングすればよい。

【0043】

【実施例】次に、本発明の具体的態様を実施例によって更に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載によって限定されるものではない。

実施例1

図1に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にITO透明導電膜を120nm堆積したものを、アセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。

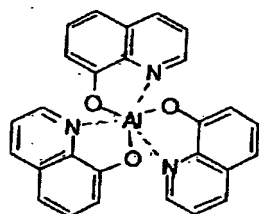
【0044】有機正孔注入層材料として、前記表-2のP-2-1の構造式で示される銅フタロシアン(CuPc)をモリブデン製のボートに入れ、加熱蒸着を行った。この時の真空度は $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ で、蒸着時間1分で膜厚20nmの有機正孔注入層3を得た。この基板を大気中に取り出し、トルエン溶媒中に浸漬し、30秒間溶媒処理を行った。この基板を再び真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下になるまで油拡散ポンプを用いて排気した。この基板に有機正孔輸送層材料として芳香族アミン化合物(H-1)

【0045】

【化7】

【0047】

【化8】



(E-1)

【0048】を上記有機正孔輸送層4の上に同様にして蒸着を行なった。この時のるつぼの温度は450～460℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 2.5×10^{-6} Torrで、蒸着時間1分30秒で、膜厚75nmの電子輸送層5を得た。この層は発光層としての役割をも果たす。

【0049】最後に陰極6として、マグネシウムと銀の合金を2元同時蒸着法によって膜厚150nmで蒸着して形成した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度は 1×10^{-5} Torr、蒸着時間は2分30秒で光沢のある膜が得られた。マグネシウムと銀の原子比は10:1であった。

【0050】この様にして作製した有機電界発光素子のITO電極(陽極)にプラス、マグネシウム・銀合金電極(陰極)にマイナスの直流電圧を印加して発光を測定した。この素子は、5V印加時に 6.1 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 130 cd/m^2 であった。また10V印加時に 253 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 5412 cd/m^2 であった。

【0051】CuPc膜の表面形状をトルエン溶媒処理の前後にSEMで観察したところ、処理前の表面形状は基板の粒界の影響を受けた粒状の形状であり、処理後のそれは棒状の形状であった。また、それぞれの膜の粗度はRaで、処理前で0.9nm、処理後で1.2nmであった。

【0052】比較例1

正孔注入層を有せず、正孔輸送層が60nmの膜厚である以外は実施例1と同様に素子を作製した。この素子は、14V印加時に 4.6 mA/cm^2 の電流密度が得られ、その時の輝度は 156 cd/m^2 であった。実施例1と比較例1の素子を電流密度 15 mA/cm^2 の定電流密度で駆動した時の電圧の変化の様子を図4に示す。有機溶媒処理をしたCuPc層を有する素子は、9

00時間駆動後も安定であり、初期より1V程度の電圧上昇があるだけであった。

【0053】比較例2

有機溶媒で処理をしなかった他は、実施例1と同様にして素子を作製した。実施例1とこの素子とを 15 mA/cm^2 の定電流密度で駆動した時の電圧の変化の様子を図5に示す。この素子は、350時間の駆動で駆動電圧が6.5V上昇した。

【0054】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層及び陰極が基板上に順次設けられ、正孔注入層にポルフィリン化合物を使用し、かつ有機溶媒で処理することにより膜がより安定化され、長期に亘り、均一な発光面を得ることができ、安定した発光特性を得ることができる。従って、本発明のEL素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)の分野や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示した模式的断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子の層構成の別の例を示した模式的断面図。

【図3】本発明の有機電界発光素子の層構成のさらに別の例を示した模式的断面図。

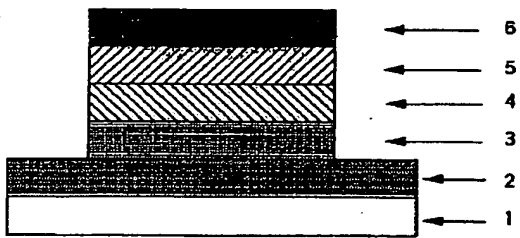
【図4】実施例1と比較例1の素子を 15 mA/cm^2 の定電流密度で駆動した時の駆動電圧特性。

【図5】実施例1と比較例2の素子を 15 mA/cm^2 の定電流密度で駆動した時の駆動電圧特性。

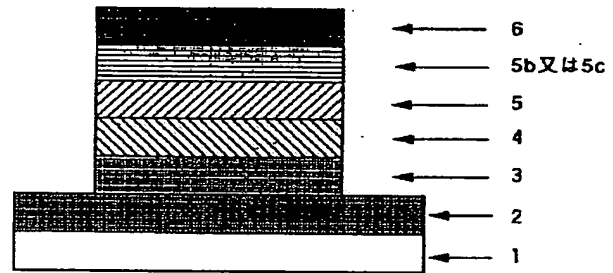
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 電子輸送層
- 5b 5とは異なる化合物で構成される電子輸送層
- 5c 界面層
- 6 陰極

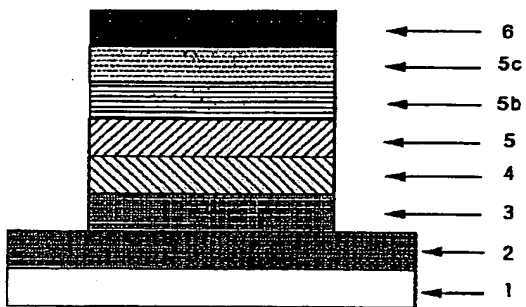
【図1】



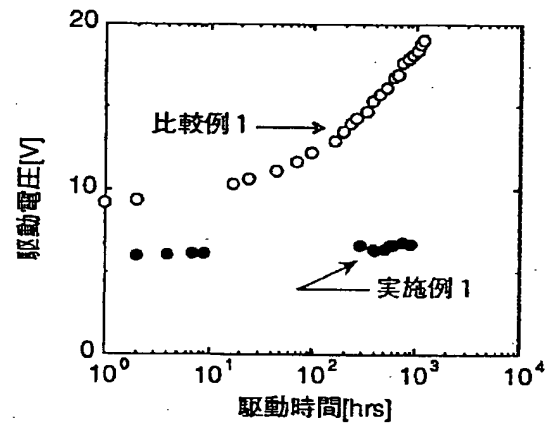
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

